



Investigação Hidroquímica de Teores Elevados de Fluoreto em Águas Subterrâneas de Porção do Sistema Aquífero Guarani, no Sul do Brasil
Hydrochemical Investigation of Fluoride High Contents in Groundwaters in Portion of Guarani Aquifer System, Southern Brazil

Thiago Boeno Patricio Luiz, José Luiz Silvério da Silva & Leônidas Luiz Volcato Descovi Filho³

¹ Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Civil (DEC), Avenida Roraima, 1000, Bairro Camobi, 97105-900, Santa Maria, Rio Grande do Sul

² Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Geociências (DGEO), Avenida Roraima, 1000, Bairro Camobi, 97105-900, Santa Maria, Rio Grande do Sul

³ Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Engenharia e Geociências, Rua Vera Paz, s/n, Salé, 68035110, Santarém, Pará

E-mails: thiago boeno@hotmail.com; silverioufsm@gmail.com; leonprs@gmail.com;

Recebido em: 16/01/2018 Aprovado em: 05/03/2018

DOI: http://dx.doi.org/10.11137/2018_1_52_65

Resumo

Neste trabalho buscou-se investigar a evolução hidroquímica de águas subterrâneas com altos teores de fluoreto (F⁻) e sua associação com tipos hidroquímicos em uma porção da Zona de Afloramentos (ZA) do Sistema Aquífero Guarani (SAG). A área selecionada para a pesquisa compreendeu os municípios de Restinga Seca, Agudo, Paraíso do Sul e Novo Cabrais, em uma área de 2034 km², localizada na região central do estado do Rio Grande do Sul, sul do Brasil. A metodologia baseou-se em análise estatística não paramétrica e avaliação das relações iônicas características por meio de gráficos e de diagramas. A base de dados utilizada consistiu em uma compilação de dados pré-existentes e coleta de dados hidroquímicos adicionais. A partir dos resultados obtidos, foi possível observar que as águas subterrâneas com altos teores de F⁻ são altamente salinizadas, acompanhadas de aumentos das concentrações de sódio, cloreto e sulfato. A classificação hidroquímica teve predominância de águas cloretadas sódicas seguidas de sulfatadas sódicas e bicarbonatadas sulfatadas cloretadas sódicas. A partir do diagrama de Piper, foi observado uma clara evolução hidroquímica, o que permitiu inferir sobre as tendências de enriquecimento catiônico e aniônico. Os parâmetros boro e bromo, avaliados por espectrometria, apresentaram teores significativos, onde o boro demonstrou correlação estatística positiva para o F⁻ e o bromo.

Palavras-chave: Água subterrânea; Hidroquímica; Fluoreto

Abstract

This work aimed to investigate the hydrochemical evolution of groundwater with fluoride (F⁻) high contents and their association with hydrochemical types in a portion of the Outcrop Zone (OZ) of the Guarani Aquifer System (GAS). The selected area for the survey comprised the municipalities of Restinga Seca, Agudo, Paraíso do Sul and Novo Cabrais, in an area of 2.034 km², located in the central region of the state of Rio Grande do Sul, southern Brazil. The methodology was based on non-parametric statistical analysis and evaluation of the characteristic ionic relations by means of graphs and diagrams. The used database consisted of a compilation of pre-existing data and collection of additional hydrochemical data. From the results obtained, it was possible to observe that groundwater with F⁻ high contents are highly salinized, accompanied by increases in sodium, chloride and sulfate concentrations. The hydrochemical classification had predominance of sodium-chloride waters followed by sulfate-sodium and bicarbonate-sulphate sodium-chloride types. From the Piper diagram, a clear hydrochemical evolution was observed, which allowed inferring on the trends of cation and anion enrichment. The boron and total bromine parameters, evaluated by spectrophotometry, presented significant levels, where boron demonstrated a positive statistical correlation for F⁻ and bromine.

Keywords: Groundwater; Hydrochemistry; Fluoride

1 Introdução

A busca por novas fontes de água subterrânea potável, devido à perda de qualidade dos mananciais superficiais, vem levantando inúmeras questões e impondo uma série de desafios para os hidrólogos e hidrogeólogos ao redor do mundo. Em alguns casos, a água subterrânea captada de poços tubulares pode ser de qualidade natural imprópria para o consumo e pode vir a ocasionar problemas para homens, vegetais ou animais.

O Sistema Aquífero Guarani (SAG), localizado na Bacia Sedimentar do Paraná é um dos maiores aquíferos transfronteiriços do mundo, ocorrendo em parte de oito estados brasileiros além de Uruguai, Paraguai e Argentina em uma área de aproximadamente 1,2 milhões de km². Diversos problemas envolvendo usos de águas subterrâneas com altas concentrações de fluoreto (F⁻) têm sido diagnosticados no SAG. Sabe-se que esses teores elevados são captados em diversas regiões e não se restringem a zonas preferenciais. Para o consumo humano, o Valor Máximo Permitido (VMP) de F⁻ segundo Portaria do Ministério da Saúde (MS) n° 2914/2011 (Brasil, 2011) e a Organização Mundial da Saúde (OMS) é de 1,5 mg/L (WHO, 2011). A ingestão de águas com concentrações acima desse valor pode resultar no desenvolvimento da fluorose dentária e, em casos mais graves, a fluorose esquelética ou osteofluorose, que danifica os ossos e as articulações do corpo humano, podendo levar a uma série de complicações para a saúde (Fawell *et al.*, 2006).

Além disso, a utilização de águas com concentrações elevadas de F⁻ é considerada tóxica para os vegetais. De acordo com a resolução n° 396 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (Brasil, 2008), que dispõe sobre as diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas, admite-se um VMP de até 1,0 mg/L para o uso na irrigação e de 2,0 mg/L para dessedentação animal.

A ocorrência de F⁻ em águas subterrâneas geralmente está associada ao enriquecimento por origem natural (geogênico), onde as formações geológicas condicionam as reações químicas dos diversos íons presentes no meio subterrâneo. Na literatura, são relatadas diferentes associações iônicas entre os parâmetros hidroquímicos, o que sugere a possibilidade da ocorrência de distintas formas de interação e enriquecimento

mineralógico, catiônico e/ou aniônico. Sobre o estudo do F⁻ na extensão do SAG, destacam-se os trabalhos de Fraga (1992), Sracek & Hirata (2002), Kern *et al.* (2008), Manzano & Guimaraens (2009), Marimon *et al.* (2012), Silvério da Silva *et al.* (2014), onde são relatadas diferentes relações entre as variáveis hidroquímicas coletadas em associações com distintos grupos de rocha.

Nesse contexto, esse estudo objetiva investigar a evolução das altas concentrações de F⁻ e suas relações com os demais íons em águas subterrâneas dos municípios de Restinga Seca, Agudo, Paraíso do Sul e Novo Cabrais, no Rio Grande do Sul (RS), procurando, assim, aumentar o nível de informação hidroquímica da Zona de Afloramentos (ZA) do SAG.

Dessa forma, realizar estudos de reconhecimento hidroquímico torna-se importante pois estes oferecem informações em maior detalhe para auxiliar na interpretação da dinâmica dos aquíferos. Devido a imensa extensão do SAG e sua variedade hidrogeológica, estes estudos buscam identificar processos e fatores característicos que influenciam na evolução da qualidade das águas subterrâneas em distintas escalas.

2 Material e Métodos

2.1 Localização e Descrição Hidrogeológica da Área

Os municípios selecionados para esta pesquisa localizam-se na Depressão Central do estado do Rio Grande do Sul, localizados a aproximadamente 230 km de distância da capital Porto Alegre. De acordo com o IBGE (2010), os municípios juntos possuem cerca de 43.762 habitantes e uma área de aproximadamente 2034 km².

Geomorfologicamente, os municípios em estudo localizam-se na borda da Bacia Sedimentar do Paraná, onde ocorrem feições de encostas, planícies fluviais e pediplanos (CPRM, 2016). A área selecionada compreende as rochas sedimentares clásticas aflorantes, constituídas por arenitos formadores de aquíferos porosos, intergranulares e livres pertencentes a ZA do SAG. Os municípios abrangem duas grandes bacias hidrográficas sendo a bacia do Vacacaí-Vacacaí-Mirim (G60) e a bacia do baixo Jacuí (G70), pertencentes a Região Hidrográfica do Guaíba.

No Rio Grande do Sul, de acordo com Machado (2005) as principais estruturas responsáveis pela compartimentação do SAG são compostas de três grandes sistemas de falhas regionais: Terra de Areia-Posadas (SFTA-P), Jaguari-Mata (SFJM) e Dorsal de Canguçu (SFDC). Na Figura 1, apresenta-se a localização e o contexto hidrogeológico da área de estudo no estado do Rio Grande do Sul, bem como as captações com altos teores de F⁻ analisados na pesquisa.

Os poços tubulares selecionados captam principalmente as águas subterrâneas dos sistemas aquíferos definidos por Machado & Freitas (2005) como Sistema Aquífero Santa Maria (compreendem as Formações Caturrita e Santa Maria) e do Sistema Aquífero Sanga do Cabral/Piramboia (compreendem as Formações Sanga do Cabral e Piramboia), ambas os sistemas pertencem a ZA do SAG. Suas sequências

litológicas são variáveis, podendo ser localmente arenosas de granulometria média a grossa ou muito finas interdigidadas, com siltitos e arenitos argilosos.

Na porção norte dos municípios de Agudo, Paraíso do Sul e Novo Cabrais, dominam as rochas vulcânicas que formam o Sistema Aquífero Serra Geral II, os quais possuem litologias predominantes de riolitos, riodacitos e, em menor proporção, basaltos fraturados. Subsequentemente, o Sistema Aquífero Basalto/Botucatu compreende a região com áreas de morros isolados de basalto sobre arenitos da Unidade Hidroestratigráfica Botucatu. Na região deste estudo, este sistema aquífero é desfavorável ao armazenamento de água subterrânea, devido a sua condição topo-estrutural. Em geral, os poços nessa região são de baixas vazões.

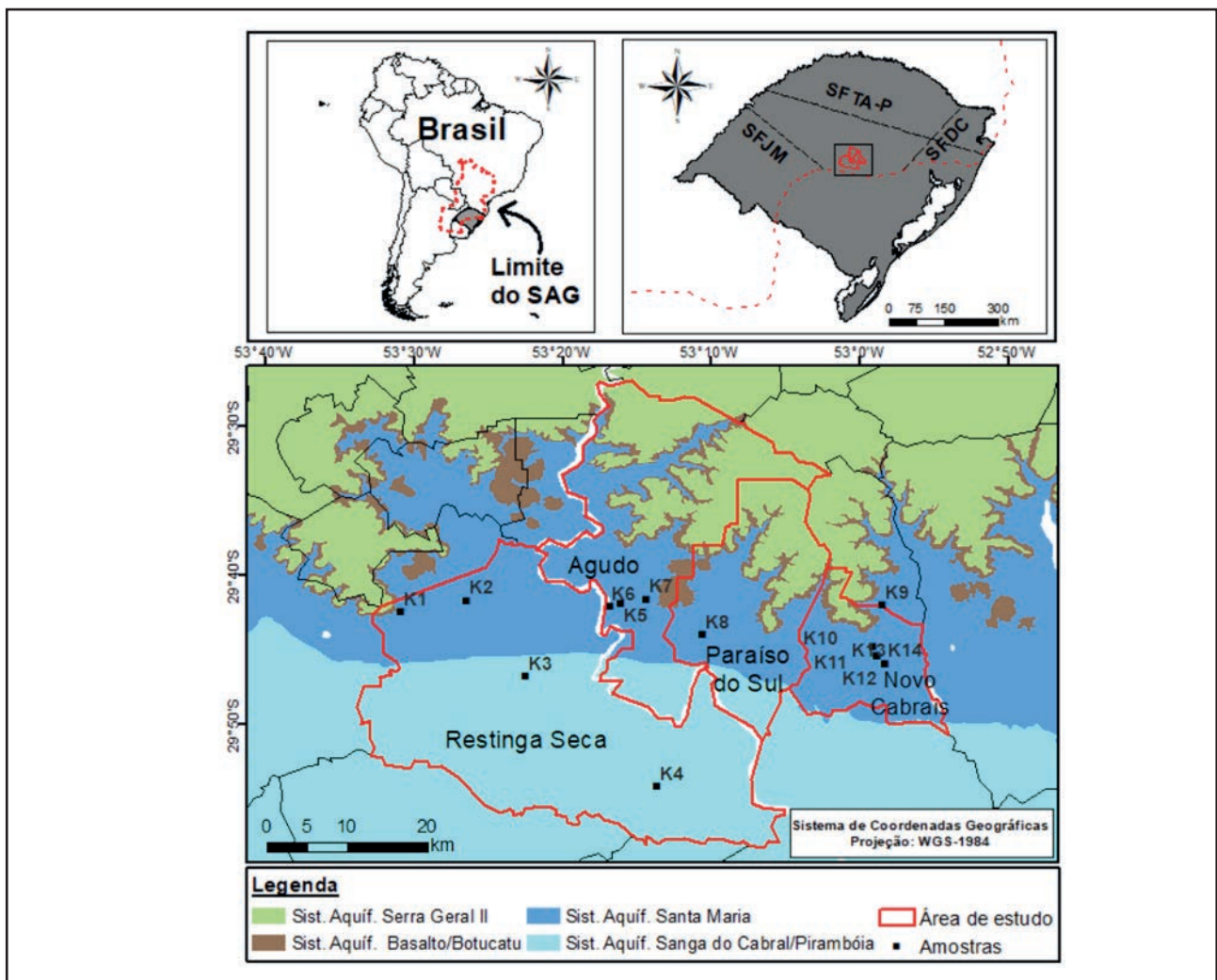


Figura 1 Localização e contexto hidrogeológico da área de estudo com destaque dos poços tubulares avaliados que apresentaram altos teores de F⁻ (Construído a partir de Machado & Freitas, 2005).

Na Formação Santa Maria destacam-se as Unidades Hidroestratigráficas Alemoa e Passo das Tropas. A Unidade Hidroestratigráfica Alemoa é constituída por argilitos vermelhos maciços ou argilitos-siltosos sendo praticamente impermeável e não aquífera (aquiclude). A Unidade Hidroestratigráfica Passo das Tropas é constituída por arenitos finos, médios a grosseiros predominantemente arenosos e muito permeáveis, constitui um aquífero de grande extensão livre e/ou confinado (Machado, 2005).

Para Machado & Freitas (2005), nas águas subterrâneas do Sistema Aquífero Santa Maria existe um predomínio do ânion bicarbonato sobre os demais e, entre os cátions, tende a predominar o sódio. Suas águas classificam-se como bicarbonatadas mistas a sódicas e, em menor proporção, são cloretadas sódicas. A salinidade varia de 50 a 500 mg/L e, em algumas regiões confinadas, são encontrados valores superiores a 2000 mg/L, podendo ocorrer teores de F⁻ acima do limite de potabilidade.

Luiz & Silvério da Silva (2017), ao analisarem resultados de análises químicas de águas subterrâneas com baixa mineralização em porção do Sistema Aquífero Santa Maria, observaram processos de dissolução de minerais carbonáticos, bem como supersaturação em relação a alguns argilominerais. Os politipos das águas subterrâneas situaram-se, principalmente, como bicarbonatadas cálcicas e bicarbonatadas sódicas.

No Sistema Aquífero Sanga do Cabral/ Piramboia, Machado & Freitas (2005) citam que os ânions apresentam pequena predominância do íon bicarbonato sobre o cloreto. Para os cátions, existe uma tendência de predominância do sódio. Os autores descrevem essas águas como bicarbonatadas mistas a sódicas ou cloretadas sódicas. Na zona aflorante, a salinidade varia a até 100 mg/L e, na zona confinada, a mais de 300 mg/L. Na região central do estado do Rio Grande do Sul podem ser encontradas salinidades entre 3000 e 5000 mg/L de sólidos totais dissolvidos.

Dessa forma, atualmente, a hipótese mais aceita para explicar as águas mais salinizadas com altos teores de F⁻ encontradas em captações localizadas no SAG, seria a de existência de misturas com águas salinas mais profundas, provenientes do pré-SAG, indicando existirem zonas onde predominam os fluxos verticais ascendentes em

relação aos fluxos horizontais (Kern *et al.*, 2008; Manzano & Guimaraens, 2009; Marimon *et al.*, 2012). Silvério da Silva *et al.* (2014) associa, ainda, a ocorrência de diques básicos intrusivos em algumas regiões do Sistema Aquífero Santa Maria, o que promove descontinuidades de camadas sedimentares e contribui para o aumento do tempo de residência dessas águas.

O pré-SAG é um conjunto de camadas que formam o embasamento do SAG cujas idades estão compreendidas entre o Permiano Médio até o Superior. Algumas unidades possuem predominância de estratos arenosos comportando-se como aquíferos, enquanto outras, de composição pelítica, compõe aquíferos (Freitas, 2016). Nestas camadas predominam litologias finas que podem compreender siltitos, argilitos, folhelhos, folhelhos piro-betuminosos e margas, intercalados com níveis de arenitos tabulares muito finos, quartzosos e com cimento carbonático.

Estudos geoquímicos e de petrografia de Kern *et al.* (2008) sugerem a dissolução de fluorita a partir da interação de águas subterrâneas do SAG com camadas antigas do Permiano e Devoniano para explicar as altas concentrações de F⁻. Essas camadas principalmente de folhelho negro pertencem as Unidades Hidroestratigráficas Irati e Ponta Grossa na bacia do Paraná, as quais estariam localmente associadas a salinização de águas subterrâneas do SAG.

2.2 Compilação e Coleta de Dados Hidroquímicos

A partir de informações obtidas junto a Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN), (CORSAN, 2015) e do Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIAGAS), (CPRM, 2016), compilaram-se informações hidroquímicas de 8 captações em poços tubulares que apresentavam altas concentrações de F⁻. Essas apresentaram informação iônica completa e fechamento positivo do balanço iônico em torno de 10%.

As saídas de campo para coleta de dados adicionais, ocorreram entre outubro e novembro de 2016. Orientaram-se pela construção de um plano de amostragem com o planejamento dos procedimentos técnicos de coleta, condicionamento e transporte

das amostras de água subterrânea para a realização de análise química. Assim, foram realizadas 6 coletas de águas subterrâneas em captações com média a alta salinidade, determinadas por meio de condutivímetro portátil modelo *Hanna HI 933000*.

Os parâmetros hidroquímicos foram submetidos para análise imediatamente após a coleta no Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Os parâmetros hidroquímicos selecionados bem como as técnicas analíticas empregadas estão listadas na Tabela 1. Os procedimentos técnicos utilizados para a determinação das concentrações hidroquímicas seguiram como orientação o *Standard methods for the examination of water and wastewater* (APHA, 1998).

Parâmetros	Técnica de Análise
Condutividade Elétrica	Condutivímetro
pH	pHmetro
Sódio (Na ⁺)	FAAS
Cálcio (Ca ²⁺)	FAAS
Magnésio (Mg ²⁺)	FAAS
Alcalinidade (HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻)	Titulação potenciométrica
Cloreto (Cl ⁻)	Titulação potenciométrica
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	ICP-OES
Fluoreto (F ⁻)	Eletrodo de íon seletivo
Alumínio (Al)	ICP-OES
Ferro (Fe)	ICP-OES
Boro (B)	ICP-OES
Bromo (Br)	ICP-OES

Tabela 1 Parâmetros avaliados e técnicas de análise empregadas. FAAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Chama; ICP-OES - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado;

Além dos cátions maiores (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) e dos ânions maiores (Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻), foi definida, como de interesse para a pesquisa, a identificação dos elementos alumínio (Al), boro (B), bromo (Br) e ferro total (Fe), com o intuito de investigar as relações destes constituintes com o F⁻. O alumínio foi escolhido em virtude de ser um constituinte comum em rochas silicatadas, principalmente

nos argilominerais. O boro e o bromo possuem interesse especial na caracterização das águas salinas e influência de paleoambientes marinhos no quimismo da água subterrânea (Alcalá & Custodio, 2008; Custodio & Llamas, 1983; Santos, 2008). Para Alcalá & Custodio (2008), os conteúdos de bromo podem servir como traçadores para a identificação da origem da salinidade em águas subterrâneas.

Dessa forma as amostras coletadas apresentaram altos teores de F⁻ (F⁻ >1,0 mg/L). As cotas topográficas e os dados da localização geográfica das captações visitadas foram coletados em coordenadas Universal Transversa de Mercator (UTM), zona/fuso 21 sul, obtidos por meio do GPS *Garmin Colorado 400T*.

2.3 Tratamento dos Dados

A análise das informações levantadas e coletadas foi realizada através de procedimentos de estatística, estabelecendo-se o alcance total do universo de dados avaliados. Inicialmente, aplicou-se o teste de Shapiro-Wilk para cada série de parâmetros hidroquímicos, revelando ao nível de 95% de probabilidade que, em sua maioria, os dados analisados não apresentavam uma distribuição normal. Dessa forma, optou-se por avaliar as correlações entre as variáveis através do uso de estatística não-paramétrica, aplicando-se cálculos para determinar o coeficiente de correlação de postos de Spearman (ρ) entre os parâmetros.

Esse coeficiente mede a relação linear entre duas variáveis quantitativas, através de um índice adimensional com valores situados entre -1,0 e 1,0. A finalidade é obter-se correlações entre as variáveis para gerar uma matriz de correlação para todos os parâmetros físico-químicos. Toda manipulação estatística dos dados foi realizada através do *software* livre R (R Core Team, 2017).

Assim, construíram-se os gráficos das principais relações obtidas por meio da análise estatística executada, observando-se a plotagem dos dados hidroquímicos do estudo e inferindo sobre suas distribuições hidroquímicas. Também foram avaliadas as relações hidroquímicas características entre os parâmetros, que são indicadores de aspectos intrínsecos do quimismo natural da água subterrânea e apontam para particularidades específicas das

interações da água com o meio a qual está submetida (Custodio & Llamas, 1983). Desta forma, avaliaram-se as seguintes relações hidrogeoquímicas: rSO_4^{2-}/rCl^- , rNa^+/rCl^- , $rCl^-/rHCO_3^-$, rMg^{2+}/rCa^{2+} em miliequivalente por litro (meq/L).

Os resultados foram divididos em três seções, onde em um primeiro momento é avaliada a hidroquímica dos íons maiores, que são os íons que se encontram em maior concentração, sendo considerados os macroconstituintes da água subterrânea. Posteriormente, relata-se as suas relações características e sua evolução hidroquímica inferida por meio do diagrama de Piper. Por fim, é reportada a análise dos íons menores e dos constituintes traço, apresentando as relações encontradas no estudo.

3 Resultados e Discussão

3.1 Hidroquímica dos Íons Maiores

Obtiveram-se 14 análises hidroquímicas balanceadas e com bom grau de confiança analítica, selecionadas por meio do balanço iônico. Os resultados dos dados hidroquímicos obtidos estão dispostos na Tabela 2 em unidades de mg/L.

Observando os dados levantados, evidencia-se o caráter alcalino dessas águas a partir dos valores de pH que variaram entre 7,9 a 8,9 e da alcalinidade (considerado neste estudo, principalmente, como bicarbonato + carbonato) que variou entre 77,0 a 278

mg/L. Os parâmetros que mais tiveram amplitudes de concentrações foram cálcio, sulfato e cloreto, seguidos do sódio. Também as condutividades elétricas (CE) das águas apresentaram ampla faixa de variação, com valores entre 804 $\mu S/cm$ até 5206 $\mu S/cm$.

Outra característica importante de se ressaltar são os baixos teores de magnésio, com amplitude de apenas 6,7 mg/L. O F^- , por sua vez, apresentou um valor mínimo de 1,0 mg/L na amostra K9 a um valor de até 5,6 mg/L na amostra K3 no município de Restinga Seca. A média aritmética do F^- nas análises avaliadas situou-se em 3,1 mg/L.

Assim, observando-se a Tabela 2 com os dados das análises com altos teores de F^- , nota-se que são águas bastante salinizadas com alto teor de sódio pelo lado dos cátions, seguido de sulfato, cloreto e bicarbonato pelo lado dos ânions.

Ao aplicar-se os cálculos para determinar o coeficiente de correlação de postos de Spearman (ρ) com nível de significância de 5% ($p < 0,05$) entre as variáveis físico-químicas, obteve-se a matriz de correlação disposta na Tabela 3.

Ao examinar as correlações estatísticas para a CE, nota-se sua significância positiva em relação aos principais sais dissolvidos, sendo isso explicado pelo simples fato de que a CE é função da quantidade de íons presentes na água, principalmente, dos íons de cloreto, sulfato, cálcio e sódio. O F^- , por sua vez,

Amostra	Município	pH	F^-	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Alc.	C.E. ($\mu S/cm$)
K1	Restinga Seca	8,5	2,20	179,0	5,0	0,6	48,0	108,0	224,0	209,0	804
K2	Restinga Seca	8,8	2,60	191,0	2,0	0,6	61,0	124,0	212,0	208,0	847
K3	Restinga Seca	8,9	5,60	242,0	3,0	0,4	116,0	135,0	216,0	201,0	1080
K4	Restinga Seca	8,8	2,40	1025,0	17,0	1,0	810,0	472,0	185,0	174,0	4257
K5	Agudo	8,1	4,18	644,0	70,4	4,7	585,0	723,0	181,0	150,0	3740
K6	Agudo	8,1	4,20	832,0	78,0	7,0	678,0	992,0	94,0	77,0	4208
K7	Agudo	8,2	3,20	545,0	33,0	3,0	403,0	573,0	180,0	147,0	2735
K8	Paraíso do Sul	8,3	4,97	997,0	50,3	1,4	903,0	1169,0	107,0	89,0	5206
K9	Novo Cabrais	7,9	1,01	180,0	7,0	1,2	118,0	275,0	97,0	80,0	1070
K10	Novo Cabrais	8,8	3,00	248,0	3,3	0,6	104,0	100,0	261,0	269,0	1076
K11	Novo Cabrais	8,6	2,90	330,0	5,4	0,4	188,0	224,0	215,0	214,0	1522
K12	Novo Cabrais	8,7	2,98	294,0	3,6	0,3	206,0	189,0	286,0	244,0	1630
K13	Novo Cabrais	8,6	3,20	300,0	6,2	2,2	169,0	179,0	266,0	253,0	1470
K14	Novo Cabrais	8,6	3,60	309,0	4,3	0,4	188,0	158,0	327,0	278,0	1470

Tabela 2 Análises hidroquímicas das águas subterrâneas avaliadas.

	F ⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Alcal.	pH	CE
F ⁻	1,00									
Na ⁺	0,45	1,00								
Ca ²⁺	0,24	0,71	1,00							
Mg ²⁺	0,22	0,46	0,82	1,00						
Cl ⁻	0,42	0,94	0,77	0,45	1,00					
HCO ₃ ⁻	-0,06	-0,38	-0,70	-0,70	-0,46	1,00				
SO ₄ ²⁻	0,35	0,78	0,89	0,64	0,90	-0,73	1,00			
Alcal.	-0,13	-0,33	-0,68	-0,66	-0,47	0,96	-0,74	1,00		
PH	-0,03	-0,20	-0,78	-0,67	-0,35	0,61	-0,64	0,60	1,00	
CE	0,49	0,96	0,73	0,42	0,98	-0,40	0,85	-0,41	0,24	1,00

Tabela 3 Matriz de correlação de postos de Spearman (ρ) das 14 análises físico-químicas com altos teores de F⁻ levantadas. Valores em negrito significam forte tendência de correlação.

não apresentou correlação significativa para a CE. Para o pH, obteve-se índice de Spearman com valor negativo para o cálcio ($\rho = -0,78$).

O parâmetro sulfato apresentou correlações positivas significativas para os parâmetros sódio, cálcio e cloreto, mas demonstrou correlações inversas com a alcalinidade da água e consequentemente para o bicarbonato. Aparentemente, as águas inicialmente bicarbonatadas tendem a aumentar ao longo do fluxo as concentrações dos cátions sódio e cálcio, juntamente com os ânions sulfato e cloreto, tendendo para a diminuição dos teores de bicarbonato e consequentemente a alcalinidade das águas.

Os índices positivos para o parâmetro sódio foram bastante significativos em relação ao cálcio, cloreto e sulfato, mas principalmente sobre o cloreto ($\rho = 0,94$).

Isso demonstra a existência de dissolução de cloreto de sódio (NaCl) ao longo do fluxo, fruto da evolução da água subterrânea nos aquíferos sob estudo.

Na Figura 2 foram plotadas as concentrações de sulfato em função dos teores dos íons de cálcio, sódio, cloreto e bicarbonato em meq/L. Ao observar-se os gráficos da Figura 2, evidencia-se as correlações positivas dos teores de cálcio, sódio e cloreto em função do sulfato. Esses apresentam uma relação que se aproxima da linearidade, ou seja, incrementos de teores de cálcio, sódio e cloreto em função dos incrementos das concentrações de sulfato.

No gráfico do sulfato *versus* bicarbonato, observou-se uma relação de decaimento dos teores de bicarbonato em função do incremento das concentrações de sulfato. Assim, verifica-se que

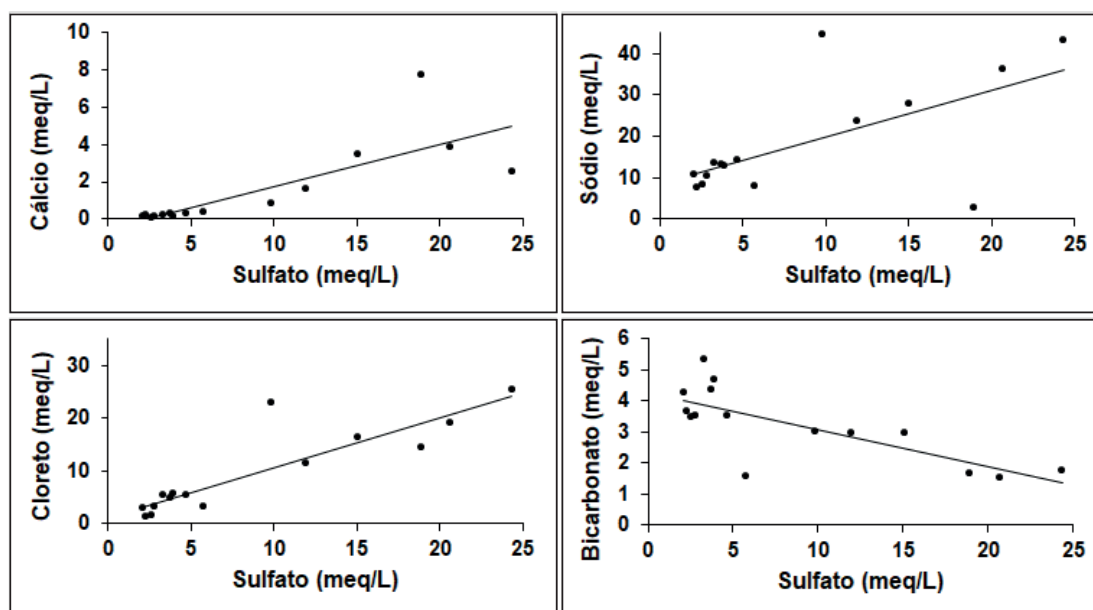


Figura 2 Gráficos da plotagem das concentrações de sulfato em função do cálcio, sódio, cloreto e bicarbonato.

as águas subterrâneas inicialmente bicarbonatadas cálcicas ou sódicas, sofrem aumentos dos ânions de sulfato e cloreto e, também, de cátions de sódio.

De acordo com Manzano & Guimaraens (2008), a relação linear positiva em unidades de meq/L entre o cloreto e o sulfato ($Cl^- \approx SO_4^{2-}$) sugere o enriquecimento mineralógico de rochas de origem evaporítica cloretada e sulfatada vindas de camadas mais profundas. Assim, a origem do sulfato e do cloreto nas águas mais salinas do SAG podem estar relacionadas, principalmente, devido à dissolução de minerais agregados a materiais de origem evaporítica (halita, gipsita e anidrita) ricas em sulfato e cloreto oriundas das unidades do pré-SAG. Esses materiais também podem contribuir com aumento das concentrações de boro e de bromo nas águas subterrâneas, uma vez que são elementos que, geralmente, estão em associação com esses minerais (Suguió, 1982; Alcalá & Custodio, 2008).

O elemento cálcio apresentou ampla faixa de variação, demonstrando concentrações elevadas entre as amostras K5, K6, K7 e K8. Na Figura 3, estão representados os gráficos com as relações negativas entre cálcio *versus* bicarbonato e cálcio *versus* pH.

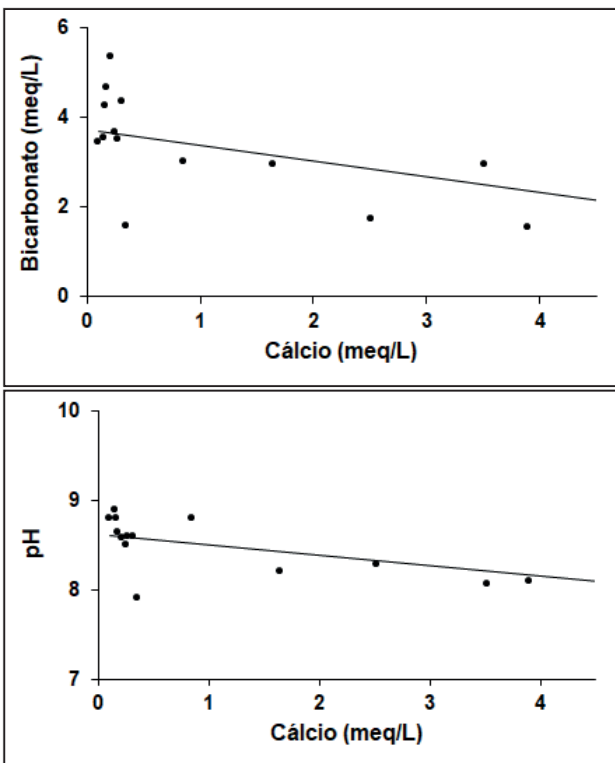


Figura 3 Gráficos das relações negativas entre cálcio *versus* bicarbonato e cálcio *versus* pH.

Os gráficos da Figura 3 representam as tendências de empobrecimento de cálcio a partir do aumento do ânion bicarbonato e do pH. Esse fato, aliado a informação de tendência de crescimento das concentrações de sulfato e do cálcio pode estar vinculada a dissolução de anidrita ($CaSO_4$) ou gipsita ($Ca(SO_4)2H_2O$), liberando íons de sulfato e de cálcio na água.

Manzano & Guimaraens (2009) citam que a relação entre o cálcio e a alcalinidade poderia indicar a ocorrência de processos de dissolução de carbonatos ou à troca catiônica com o sódio. Assim a solubilidade de bicarbonato de cálcio tende a aumentar em presença de sais de sódio e potássio. Nas zonas de recarga direta a partir das precipitações (ZA do SAG), a dissolução de carbonatos faz com que ocorra um aumento desses parâmetros, enquanto que em Zonas de Confinamento (ZC), observaram uma diminuição na concentração de cálcio devido a troca iônica com o sódio.

Na Figura 4 apresenta-se os gráficos das relações das concentrações de cloreto *versus* sódio e cloreto *versus* bicarbonato encontradas para as 14 análises químicas com alto teor de F.

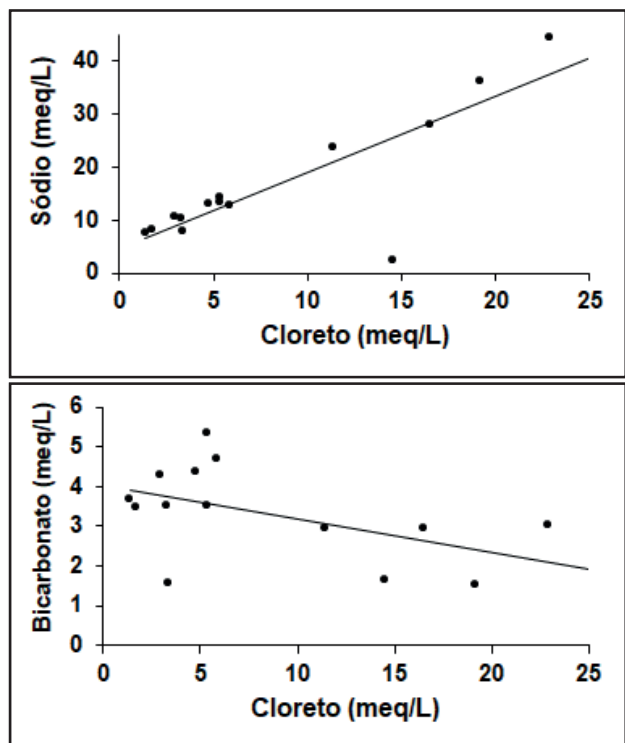


Figura 4 Gráficos das relações entre cloreto *versus* sódio e cloreto *versus* bicarbonato.

O cloreto está presente em todas as águas naturais com valores, em geral, inferiores a 100 mg/L nas águas subterrâneas (Santos, 2008). Trata-se de um sal muito solúvel e muito estável em solução, configurando-lhe a característica de difícil precipitação no meio. Dessa forma, não oxida e nem se reduz, tendendo a aumentar suas concentrações ao longo do fluxo subterrâneo.

De acordo com Hem (1985) as fontes consideravelmente mais importantes de cloreto associadas a rochas sedimentares são os evaporitos. Os evaporitos são depósitos salinos formados a partir da evaporação da água do mar em salinas marinhas, lagunas e mares reliquias (Suguio, 1982). Dentre os principais materiais formadores dos evaporitos estão os carbonatos (calcita, dolomita e magnesita), sulfatos (gipsita e anidrita), cloretos (halita e silvita), boratos (boracita), fluoretos (fluorita), além de outros minerais agregados como a pirita, hematita, caulinita e quartzo.

Dessa forma, esses depósitos podem estar presentes como resultado da inclusão de salmouras ou em material de cimentação. Assim, as rochas porosas mais profundas ficam impregnadas com sais solúveis, onde o cloreto desempenha um papel importante. Grãos finos dos materiais oriundos do pré-SAG podem reter parte deste cloreto por longos

períodos. Nestes tipos de rochas, o cloreto pode estar presente como cristais de cloreto de sódio ou como uma solução de íons de sódio e cloreto.

3.2 Relações Características e Evolução Hidroquímica

A seguir, realizou-se o cálculo das relações hidroquímicas rSO_4^{2-}/rCl^- , rNa^+/rCl^- , $rCl^-/rHCO_3^-$ e rMg^{2+}/rCa^{2+} das análises. As relações entre os íons dissolvidos na água podem guardar uma relação com o ambiente em que a água está submetida, podendo indicar alguma característica específica do meio. As razões iônicas foram utilizadas neste trabalho visando aprofundar a caracterização e a avaliação da evolução das águas subterrâneas com altos teores de F⁻. Na Figura 5 são apresentados os gráficos das relações características em meq/L para estas análises.

Observou-se que a relação rSO_4^{2-}/rCl^- teve uma tendência em torno do valor 1, com pouca variação entre as amostras. Já a relação hidroquímica entre o rNa^+/rCl^- nas análises avaliadas demonstrou um comportamento variado. A relação entre esses elementos expõe concentrações mais altas de sódio em relação ao cloreto, podendo esse fato indicar possivelmente a existência de mais de uma fonte de sódio no meio. Para Marimon *et al.* (2012) valores

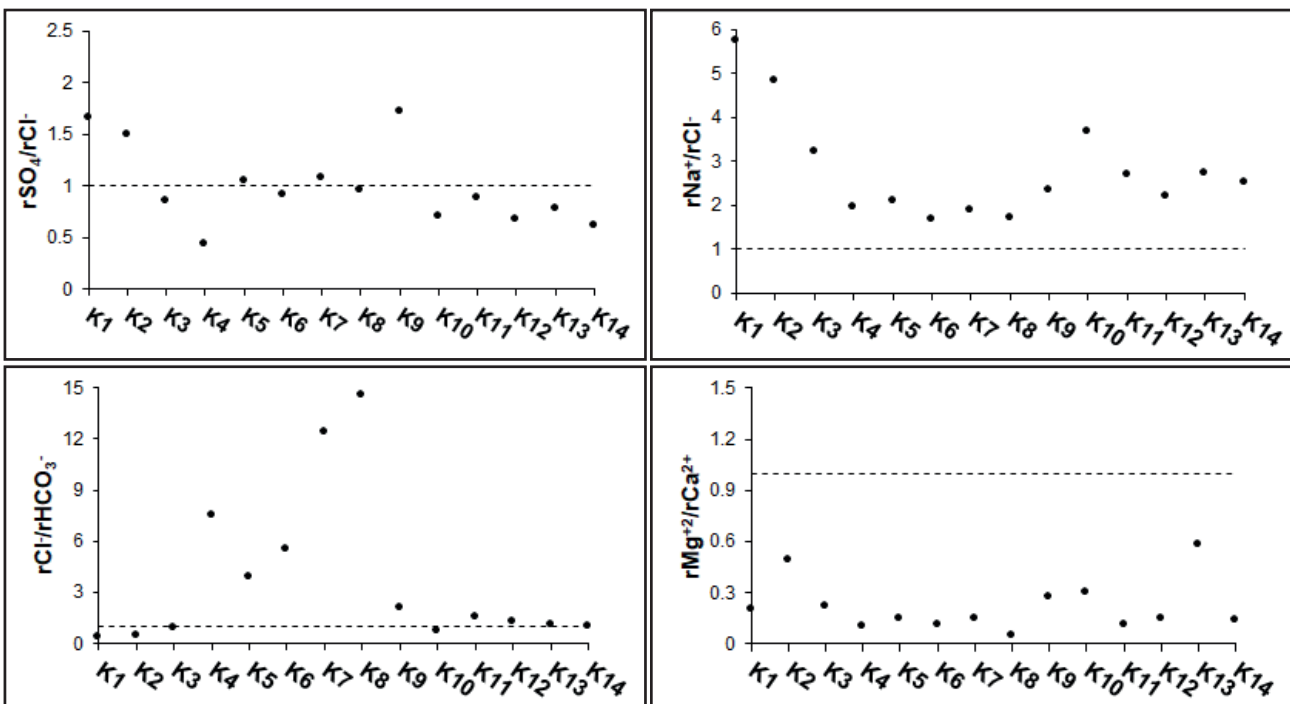


Figura 5 Relações características das análises hidroquímicas de águas subterrânea com altos teores de F⁻, expressas em meq/L.

acima de dois da relação de sódio e cloreto indicam a ocorrência de processos de troca catiônica intensa do sódio com o cálcio proveniente de argilominerais, principalmente a esmectita.

Manzano & Guimaraens (2009) citam que possíveis fontes de cloreto em águas mais salinizadas do SAG poderiam ser devido a presença de silvita (KCl) ou a cloromagnesita ($MgCl_2$). No entanto, estes autores salientam que o excesso de sódio sobre o cloreto em litologias silicatadas podem ocorrer devido à dissolução de feldspato plagioclásio como a albita ($NaAlSi_3O_8$) e as trocas iônicas entre o sódio o cálcio e o magnésio.

Em ausência de contaminação ambiental, os conteúdos de sódio e cloreto em meq/L tanto em águas superficiais quanto subterrâneas tendem a valores próximos a unidade ($Na \approx Cl$). Convém salientar que o cloreto, uma vez dissociado do sal de cloreto de sódio, tem pouca afinidade para realizar reações químicas. Ao contrário, o sódio pode realizar intercâmbio iônico com outros cátions como o cálcio e o magnésio, sendo o cálcio mais abundante do que o magnésio nessas águas.

A relação $rCl/rHCO_3^-$ apresentou índices próximos a unidade em oito análises e picos nas amostras K4, K5, K6, K7 e K8. Ressalta-se que essas amostras que apresentaram picos de cloreto em relação ao bicarbonato são as mais salinizadas (CE variando de 2735 a 5206 $\mu S/cm$) das análises avaliadas, uma vez que o cloreto é um dos grandes responsáveis pela variabilidade da condutividade elétrica da água.

Dessa forma, nota-se que o cloreto tem uma relação direta com o bicarbonato que se aproxima da unidade em águas menos mineralizadas (CE variando entre 804 a 1630 $\mu S/cm$), tendendo a aumentar sua concentração em relação ao bicarbonato, na medida em que se saliniza.

A relação de rMg^{2+}/rCa^{2+} , expressa no gráfico da Figura 5, demonstra a baixa relação que possui o magnésio em relação ao cálcio. Para Custodio & Llamas (1983) a relação rMg^{2+}/rCa^{2+} em águas subterrâneas continentais varia frequentemente de 0,3 a 1,5, sendo que, valores próximos a 1 indicam a influência de minerais dolomíticos. Valores superiores a 1 podem indicar a influência de geologia rica em silicatos de magnésio como nos

basaltos. Dessa forma, denota-se a baixa relação de meq/L de magnésio para cada meq/L de cálcio, indicando pouca influência de minerais dolomíticos no quimismo dessas águas.

No gráfico da Figura 6, plotou-se as relações de rSO_4^{2-}/rCl^- versus as concentrações de F^- em mg/L em cada amostra, a fim de observar seu comportamento de crescimento.

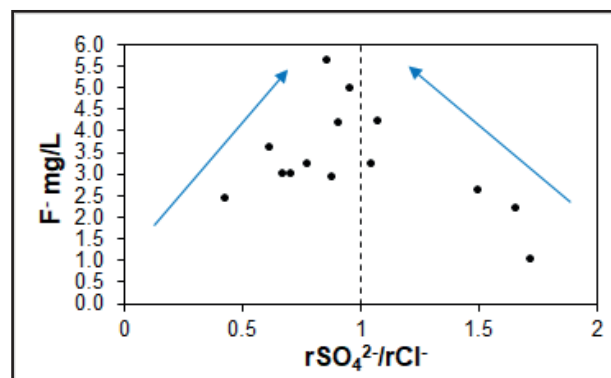


Figura 6 Gráfico da relação de rSO_4^{2-}/rCl^- versus as concentrações de F^- em mg/L.

Observou-se que existe uma tendência de crescimento do F^- na medida em que a relação de rSO_4^{2-}/rCl^- se aproxima de 1. Esse fato havia sido observado por Manzano & Guimaraens (2009) em análise do SAG em sua porção norte. Assim, evidencia-se que nas águas com grandes concentrações de F^- , as relações entre os íons de sulfato e cloreto tendem a valores próximos de 1. Salienta-se que as análises que apresentaram essa relação são as mais salinizadas deste estudo. Para os autores essa relação próxima da unidade, significa que nessas águas, ambos os componentes (sulfato e cloreto) procedem da dissolução de rochas evaporíticas cloretadas e sulfatadas que podem estar em associação com outros elementos salinos como boratos e fluoretos (Suguio, 1982).

O diagrama de Piper (Figura 7) apresenta as proporções iônicas dos parâmetros químicos expressos em meq/L, a fim de obter a classificação dos polítipos da água em cada análise, bem como sua tendência de evolução hidroquímica.

O diagrama de Piper demonstra o caráter extremamente sódico das amostras pelo lado dos cátions. Pelo lado dos ânions, observa-se que as águas possuem um caráter misto entre o bicarbonato mais carbonato (alcalinidade), cloreto

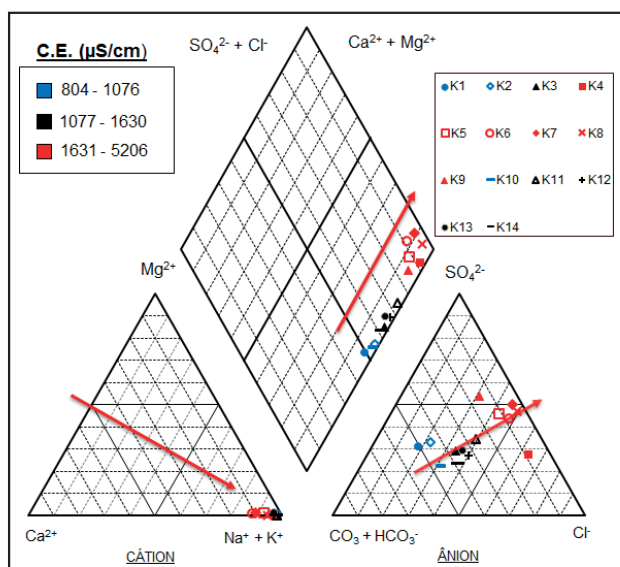


Figura 7 Diagrama de Piper das 14 análises com altos teores de F⁻ com as fácies hidroquímicas.

e o sulfato. As exceções foram as análises K1 e K4, em Restinga Seca, e K9, em Novo Cabrais. As análises químicas das águas subterrâneas dessas localidades apresentaram fácies hidroquímicas bicarbonatada sódica, cloretada sódica e sulfatada sódica respectivamente. A amostra K1 apresentou-se no limiar entre bicarbonatada sódica e sulfatada ou cloretada sódica, demonstrando que está na primeira fase de salinização.

É possível observar no diagrama a evolução hidroquímica das águas subterrâneas, indicada pela direção da seta em cor vermelha no sentido do crescimento da sua salinização. Essa evolução começa a partir das amostras onde o sulfato é maior que o cloreto, avançando no sentido da salinização, onde ocorre incrementos de cloreto em relação ao sulfato. Por fim, as águas subterrâneas tornam-se extremamente salinizadas, onde os conteúdos de sulfato e cloreto tendem a se igualar. Dessa forma, observando-se o diagrama de Piper, classifica-se as águas subterrâneas com altos teores de F⁻ como águas majoritariamente sulfatadas ou cloretadas sódicas.

3.3 Análise dos Íons Menores

A análise dos elementos menores e traço desta pesquisa orientaram-se pela coleta e investigação das concentrações dos metais ferro e alumínio total, bem como do boro e do bromo na etapa de análise química das amostras coletadas. Assim, os

teores dos elementos ferro, alumínio, boro e bromo determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) estão listados na Tabela 4.

Amostra	Ferro (mg/L)	Alumínio (mg/L)	Boro (mg/L)	Bromo (mg/L)
K6	<0,3	<0,03	1,19	1,24
K7	<0,3	0,167	0,249	-
K8	<0,3	<0,03	1,47	2,06
K9	<0,3	0,266	0,24	0,57
K12	<0,3	<0,03	0,66	0,28
K14	<0,3	<0,03	0,82	0,42

Tabela 4 Concentrações de ferro total, alumínio total e elementos boro e bromo, determinados por ICP-OES.

As concentrações de metais em 6 captações, determinados por ICP-OES na etapa de análise química das amostras, mostraram valores menores que 0,3 mg/L de ferro total, seguidas por concentrações de alumínio total entre menores que 0,03 a 0,266 mg/L, demonstrando baixas concentrações desses elementos nessas águas.

Íons de alumínio e ferro podem desempenhar papéis importantes na geoquímica da água quando em pH ácido (pH < 4) ou em ambientes ricos em oxigênio. As formas iônicas mais comuns em águas subterrâneas destes elementos são o Al³⁺ e Fe³⁺ e, devido a suas respectivas solubilidades, geralmente tendem a precipitar (Hem, 1985).

Apesar destes elementos serem comuns na matriz das rochas que compõe os aquíferos sob estudo bem como seus cimentos intergranulares, as solubilidades destes íons aliados aos valores encontrados de pH não geram condições favoráveis para que estes elementos elevem suas concentrações nessas águas, tendendo a precipitar como óxidos e hidróxidos de ferro e argilominerais. De fato, Luiz & Silvério da Silva (2017) em seus estudos de natureza hidrogeoquímica, observaram tendências de precipitação de compostos de ferro (goethita e hematita) e de alumínio (illita, caulinita e gibbsita) em águas menos mineralizadas do Sistema Aquífero Santa Maria.

Para o elemento boro, as concentrações variaram entre 0,249 mg/L, na amostra K7 no município de Agudo, a até 1,47 mg/L na amostra K8, localizada no município de Paraíso do Sul.

Para Hem (1985), a fonte mais comum de boro em ambientes subterrâneos é a turmalina que faz parte dos minerais de silicato de boro e alumínio, cuja composição é muito variável devido à possibilidade de substituições isomórficas que podem ocorrer na sua estrutura. Tipicamente, ocorrem em rochas graníticas e pegmatitos, mas podem também ser acessórios constituintes de anfíbios e biotitas, sendo este último comum na estrutura da Formação Sanga do Cabral na área de estudo (Silvério da Silva *et al.*, 2014).

As concentrações de bromo variaram amplamente entre 0,28 a 2,06 mg/L nas águas subterrâneas avaliadas. O bromo possui um comportamento químico muito similar ao cloro, porém muito menos abundante, sendo que em águas subterrâneas e sem contaminantes estão sempre sob a forma iônica de brometo (Br^-) (Hem, 1985).

Santos (2008) afirma que, em geral, as concentrações de brometo são inferiores a 0,01 mg/L em águas doces e nas águas marinhas seus teores podem chegar a até 65 mg/L. Para o elemento boro, as águas subterrâneas doces apresentam, geralmente, teores inferiores a 0,1 mg/L, porém, às vezes, podem chegar a 10 mg/L quando mais salinizadas e expostas a condições de termalismo. Estudos de Bonotto & Elliot (2017) em águas subterrâneas na região norte do SAG, no estado de São Paulo, encontraram valores de até 2,063 mg/L de boro e 0,17 mg/L de brometo.

Ao analisarem-se estatisticamente as correlações entre os parâmetros avaliados na etapa de coleta de amostras, ressalta-se que o bromo, a partir de 5 observações, apresentou correlações estatísticas positivas com o boro ($\rho = 0,82$), cálcio ($\rho = 0,80$), sódio ($\rho = 0,96$), cloreto ($\rho = 0,97$) e o sulfato ($\rho = 0,83$).

Para o elemento boro, o cálculo por postos de Spearman para 6 observações demonstrou correlações positivas entre o fluoreto ($\rho = 0,94$), sódio ($\rho = 0,94$) e o cloreto ($\rho = 0,77$). Na Figura 8, destacam-se os gráficos das concentrações em mg/L de boro *versus* bromo e F^- *versus* boro.

As correlações positivas encontradas para o boro e para o bromo, em geral, seguiram o aumento das suas concentrações em função do aumento da salinização das águas subterrâneas, evidenciado,

principalmente, pelos valores encontrados para o sódio e o cloreto. Dessa forma, foi possível observar que as concentrações dos elementos boro e bromo aumentam no sentido de salinização das águas subterrâneas, demonstrando fortes indícios de influência de depósitos de sais nessa porção da ZA do SAG, no sul do Brasil.

Na literatura, correlações estatísticas significativas entre o F^- e o boro tem sido encontradas em uma variedade de condições hidroquímicas e terrenos geológicos (Queste *et al.*, 2001; Earle & Krogh, 2006; Senior & Sloto, 2006; Bonotto & Elliot, 2017). Geralmente, a correlação entre esses parâmetros é observada em águas mais salinizadas com teores que superam o limite de potabilidade e que impossibilitam o consumo humano.

Para Hem (1985), em águas mais salinizadas pode existir a possibilidade de formação de complexos de fluorborato que ocorrem a partir da troca de hidróxidos em $\text{B}(\text{OH})_4^-$ pelo F^- . Em regiões de falhas geológicas, o boro pode ser liberado por gases vulcânicos na forma de ácido H_3BO_3 ou como halogênios como BF_3 . Além destes, o autor cita que depósitos de evaporitos podem conter consideráveis quantidades de boro, sendo comuns

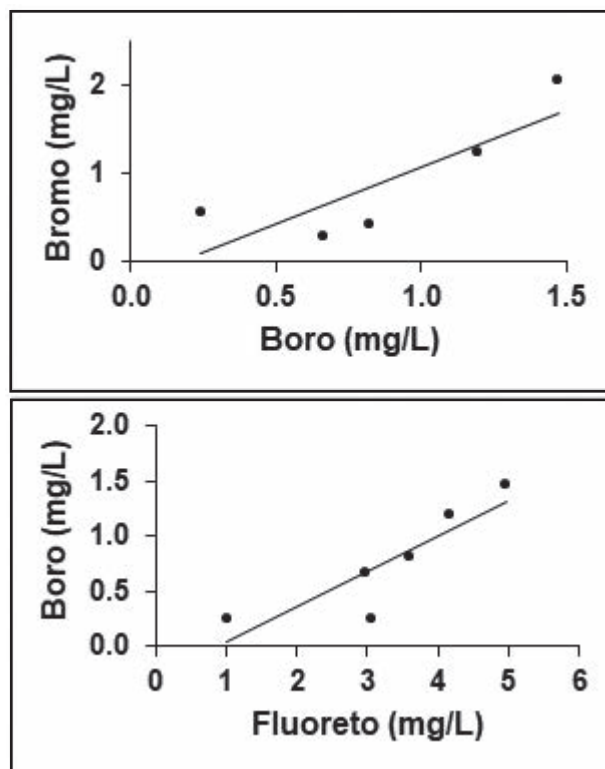


Figura 8 Gráficos das relações entre o boro versus bromo e fluoreto versus boro.

os minerais colemanita ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e kernita ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Já Suguio (1982), atribui a boracita ($\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$) como mineral mais comum em evaporitos marinhos, onde outros tipos de boratos são mais raros.

Kern *et al.* (2008) encontraram pequenas quantidades de boro e outros elementos traço em camadas de folhelho negro na bacia do Paraná associados mineralogicamente a materiais com quartzo, illita, muscovita, caulinita, esmectita e quantidades significativas de matéria orgânica. Os autores atribuíram as altas concentrações de F^- no SAG devido a ocorrência de misturas de águas do pré-SAG por meio de zonas de falhas e fraturas que estariam funcionando como conectores hidráulicos entre esses pacotes sedimentares.

Os resultados apresentados nesta pesquisa por meio de compilação, coleta e análise de dados adicionais por meio de técnicas de espectrometria, permitiram a obtenção de valiosas informações do estado hidroquímico de águas salinizadas com altas concentrações de F^- na região sul do SAG e sua evolução hidroquímica. Essas informações são de extrema relevância, dado as características heterogêneas deste sistema aquífero em toda a sua extensão, fornecendo um material de suporte para o estudo e para o conhecimento das águas subterrâneas salinizadas do SAG.

4 Conclusões

Ao analisar as ocorrências de altos teores de F^- em uma área de aproximadamente 2034 km^2 , nos municípios da área de estudo na ZA do SAG, percebe-se que, quimicamente, as águas subterrâneas vêm acompanhadas de aumentos significativos das concentrações de sódio, cloreto, sulfato e, conseqüentemente, da sua salinização. As relações hidroquímicas de $\text{rSO}_4^{2-}/\text{rCl}^-$ tenderam para valores em torno de 1, enquanto que a relação $\text{rNa}^+/\text{rCl}^-$ evidenciou aumento de teores sódio em relação ao cloreto, podendo esse fato indicar, possivelmente, a troca iônica do sódio com outros cátions ou ainda, mais de uma fonte de sódio para essas águas. Por meio da relação $\text{rCl}^-/\text{HCO}_3^-$, verificou-se que o comportamento do cloreto tem uma relação que se aproxima da unidade em águas menos mineralizadas, tendendo a aumentar sua concentração em relação ao bicarbonato na medida em que se saliniza.

A classificação hidroquímica das águas subterrâneas com altos teores de F^- mostrou

predominância de águas cloretadas sódicas seguidas de sulfatadas sódicas e bicarbonatadas sulfatadas cloretadas sódicas. A partir da evolução hidroquímica observada, evidencia-se o sódio como o íon dominante pelo ponto de vista catiônico, seguidos pelo aumento do cloreto e do sulfato até estes serem dominantes, pela parte aniônica. Estes comportamentos demonstram processos de dissolução de minerais sulfatados e cloretados ligados, principalmente, com sódio e cálcio.

As análises de metais, em 6 captações, não detectaram concentrações relevantes para o ferro e nem para o alumínio total. Para os elementos boro e bromo, identificaram-se teores significativos, evidenciados pelos valores de referência encontrados na literatura. Dessa forma, baseado nessas concentrações e em suas correlações estatísticas, foi possível verificar que existe um aporte mineralógico destes elementos, que são provavelmente oriundos de um meio deposicional salino.

As correlações encontradas para o parâmetro boro, principalmente para o F^- e para o bromo, sugerem uma grande importância geoquímica destes elementos nessas águas, uma vez que demonstram aumentar conjuntamente suas concentrações na medida em que se salinizam, evidenciando a ocorrência de processos de dissolução e desorção mineral. Os resultados hidroquímicos obtidos sugerem que estruturas geológicas antigas atribuídas, principalmente, ao pré-SAG, contribuem para o quimismo da água subterrânea por meio de misturas e/ou contato de materiais com sais em sua composição.

5 Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) pelas análises realizadas e à CAPES pela bolsa concedida ao primeiro autor. As atividades de campo foram financiadas com recurso do Programa de Apoio à Pós-Graduação (PROAP).

6 Referências

- Alcalá, F. J. & Custodio, E. 2008. Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal. *Journal of Hydrology*, 359(1): 189-207.
- APHA. 1998. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington, American Public Health

- Association. 1193 p.
- BRASIL. 2011. Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde. *Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade*. Ministério da Saúde, Brasília. Disponível em: <http://bvsmms.saude.gov.br/bvsm/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 21 jun. 2017.
- BRASIL. 2008. Resolução CONAMA 396. *Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências*. Brasília. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acesso em: 30 jun. 2017.
- Bonotto, D.M. & Elliot, T. 2017. Trace elements, REEs and stable isotopes (B, Sr) in GAS groundwater, São Paulo State, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 76(7): 265.
- CPRM. 2016. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Sistema de Informações de Águas Subterrâneas, SIAGAS. Banco de dados dos poços cadastrados. Disponível em: <<http://siagasweb.cprm.gov.br>>. Acesso em: 23 out. 2016.
- CORSAN. 2015. Companhia Riograndense de Saneamento. Secretaria de Obras Públicas, Irrigação e Desenvolvimento Urbano (SOP). Divisão de perfuração de poços. Banco de dados do Programa de Açudes e Poços. Acesso em: 19 set. 2015.
- Custodio, E. & Llamas, M.R. 1983. *Hidrologia subterrânea*, 2ª edição corrigida. Barcelona, Ômega S/A. 1157 p.
- Earle, S. & Krogh, E. 2006. Elevated fluoride and boron levels in groundwater from the Nanaimo group, Vancouver Island, Canada. In: SEA TO SKY GEOTECHNIQUE 2006, Proceedings of 59th Canadian Geotechnical Conference and 7th Joint CGS/IAH Groundwater Specialty Conference, Canada, p. 1584-1591.
- Fawell, J.; Bailey, K.; Chilton, J.; Dahi, E.; Fewtrell, L. & Magara, Y. 2006. *Fluoride in drinking-water*. London, WHO and IWA publishing, 144 p.
- Fraga, C.G. 1992. *Origem de Fluoreto em águas subterrâneas dos Sistemas Aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná*. Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado, 178 p.
- Freitas, M.A.D. 2016. *Hidrogeoquímica e isotopia de águas com alta salinidade do Sistema Aquífero Serra Geral na região do Alto Rio Uruguai, Brasil*. Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Tese de Doutorado, 195 p.
- Hem, J.D. 1985. *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. 3.ed: U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254. 272 p.
- IBGE. 2010. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo Demográfico 2010. Disponível em: <<http://cidades.ibge.gov.br>>. Acesso em: 12 abr. 2016.
- Kern, M.L.; Vieiro, A.P. & Machado, G. 2008. The fluoride in the groundwater of Guarani Aquifer System: the origin associated with black shales of Paraná Basin. *Environmental Geology*, 55(6): 1219-1233.
- Luiz, T. B. P. & Silvério da Silva, J. L. 2017. Characterization of hydrogeochemical processes in groundwater of Santa Maria Aquifer System, in the central region of Rio Grande do Sul. *Revista Ciência e Natura*, 39(2): 308-319.
- Machado, J.L.F. & Freitas, M.A. 2005. Projeto Mapa Hidrogeológico do Rio Grande do Sul: relatório final. Porto Alegre, CPRM. 71 p.
- Machado, J. L. F. 2005. *Compartimentação espacial e arcabouço hidroestratigráfico do sistema aquífero Guarani no Rio Grande do Sul*. Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Tese de Doutorado, 254 p.
- Manzano, M. & Guimaraens, M. 2009. *Estudio del origen de la composición química de las aguas subterráneas del Sistema Aquífero Guarani*. Montevideo, Consorcio Guarani. 212 p.
- Marimon, M.P.C.; Roisenberg, A.; Suhogusoff, A.V. & Viero, A.P. 2012. Hydrogeochemistry and statistical analysis applied to understand fluoride provenance in the Guarani Aquifer System, Southern Brazil. *Environmental Geochemistry and Health*, 35 (3): 391-403.
- Queste, A.; Lacombe, M.; Hellmeier, W.; Hillermann, F.; Bortulussi, B.; Kaup, M. & Mathys, W. 2001. High concentrations of fluoride and boron in drinking water wells in the Muenster region - Results of a preliminary investigation. *International journal of hygiene and environmental health*, 203(3): 221-224.
- R Core Team. 2017. *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. Disponível em: <<http://www.R-project.org>>. Acesso em: 13 de janeiro de 2017.
- Santos, A.C. 2008. *Noções de Hidroquímica*. In: FEITOSA, F.A.C. (Org.). *Hidrogeologia: Conceitos e aplicações*. 3 ed. Rio de Janeiro, CPRM; LABHID, p. 325-357.
- Senior, L.A. & Sloto, R.A. 2006. Arsenic, boron, and fluoride concentrations in ground water in and near diabase intrusions, Newark Basin, Southeastern Pennsylvania. Scientific investigation report nº 2006-5261. US Department: USGS. 117 p.
- Silvério da Silva, J.L.; Santiago, M.R.; Mancuso, M.A.; Löbler, C.A.; Dressler, V.L.; Condeso de Melo, T.C. & Goffermann, M. 2014. Concentrações anômalas de flúor em águas subterrâneas. *Revista Ciência e Natura*, Santa Maria, 36(II): 745- 768.
- Srceck, O. & Hirata, R. 2002. Geochemical and Stable Isotopic Evolution of the Guarani Aquifer System in the State of São Paulo. *Hydrogeology Journal*, 10(6): 643-655.
- Suguio, K. 1982. *Rochas sedimentares: propriedades, gênese, importância econômica*. São Paulo: Edgard Blucher, 500 p.
- WHO. 2011 World Health Organization. *Guidelines for Drinking Water Quality*. 4 ed. 564 p. Disponível em: <http://apps.who.int/iris/tream/10665/44584/1/9789241548151_eng.pdf> Acesso em: 02 set. 2017.